

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-342968

(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.Cl.

B01J 23/858

B01J 37/18

C01B 3/40

H01M 8/08

(21)Application number : 11-159783

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 07.06.1999

(72)Inventor : TAKAHASHI HIROAKI

## (54) CATALYST AND PRODUCING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently carry out the steam reforming reaction of a hydrocarbon fuel, specially methanol by forming such a catalyst from bimetal cluster of a rare metal and rhenium that the hydrocarbon fuel may be reformed to a hydrogen-rich fuel gas by the steam reforming reaction.

**SOLUTION:** In producing a catalyst used for reforming a hydrocarbon fuel to a hydrogen-rich fuel gas by a steam reforming reaction, platinum and rhenium are first carried on a carrier comprising a metal oxide, and the metal oxide, for example aluminum oxide, zirconium dioxide, cerium dioxide, silicon dioxide, titanium dioxide or the like is used. After the metal oxide carrying platinum and rhenium is dried, then it is burned. The catalyst is finished by the bimetal- clustering of the platinum and the rhenium carried on the surface of the burned metal oxide at a temperature of 300°C-600°C in a hydrogen-reduction atmosphere.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-342968

(P2000-342968A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	FI	キーワード(参考)
B 01 J 23/66		B 01 J 23/64	1 0 4 Z 4 G 0 4 0
	37/18		4 G 0 6 9
C 01 B 3/40		C 01 B 3/40	5 H 0 2 7
H 01 M 8/06		H 01 M 8/06	G

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-159783

(22) 出願日 平成11年6月7日 (1999.6.7)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 高橋 宏明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100076258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

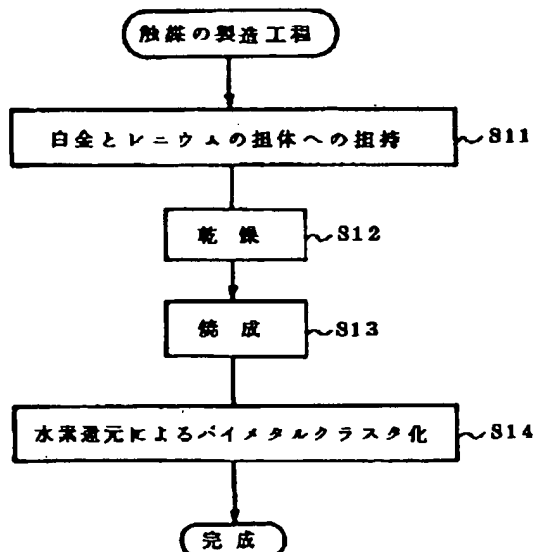
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化水素系の燃料の水蒸気改質反応を効率よく行なう。

【解決手段】 酸化アルミニウムや二酸化セリウム、二酸化ジルコニウムなどの金属酸化物を担体として白金とレニウムとを担持させ(工程S1)、これを300℃以上の温度で水素還元してバイメタルクラスタ化(工程S4)、白金とレニウムとのバイメタルクラスタを担持する触媒を得る。この触媒を用いることにより、メタノールは高効率に水蒸気改質反応する。なお、白金とレニウムとに加えて2B族または3B族の元素を担持させれば、得られる燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低くすることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素系の燃料を水蒸気改質反応により水素リッチな燃料ガスに改質する触媒であって、貴金属とレニウムとのバイメタルクラスタからなる触媒。

【請求項2】炭化水素系の燃料を水蒸気改質反応により水素リッチな燃料ガスに改質する触媒であって、貴金属と、レニウムと、2B族および3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素とからなる触媒。

【請求項3】前記貴金属と前記レニウムの少なくとも10 一部が該貴金属と該レニウムとのバイメタルクラスタの形態としてなる請求項2記載の触媒。

【請求項4】前記2B族および3B族の元素は、亜鉛、ガリウム、インジウムのいずれかの元素である請求項2または3記載の触媒。

【請求項5】金属酸化物からなる担体に担持してなる請求項1ないし4いずれか記載の触媒。

【請求項6】前記貴金属は、白金である請求項1ないし5いずれか記載の触媒。

【請求項7】前記炭化水素系の燃料はメタノールである請求項1ないし6いずれか記載の触媒。

【請求項8】炭化水素系の燃料を水蒸気改質反応により水素リッチな燃料ガスに改質する触媒の製造方法であって、

貴金属を含有する溶液とレニウムを含有する溶液とを用いて金属酸化物からなる担体に貴金属とレニウムとを担持させる担持工程と、  
該担体に担持した貴金属とレニウムとをバイメタルクラスタ化するバイメタルクラスタ工程とを備える触媒の製造方法。

【請求項9】前記バイメタルクラスタ工程は、前記貴金属とレニウムとを担持した担体を300℃ないし600℃の温度の水素還元雰囲気において還元する水素還元工程を含む請求項8記載の触媒の製造方法。

【請求項10】炭化水素系の燃料を水蒸気改質反応により水素リッチな燃料ガスに改質する触媒の製造方法であって、

貴金属と、レニウムと、2B族および3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素とを金属酸化物からなる担体に担持する担持工程と、

該担体に担持した貴金属とレニウムと2B族および3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素とを還元する還元工程とを備える触媒の製造方法。

【請求項11】前記還元工程は、前記貴金属とレニウムと2B族および3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素とを担持した担体を300℃ないし600℃の温度の水素還元雰囲気において還元する工程である請求項10記載の触媒の製造方法。

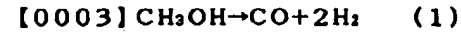
## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、触媒およびその製造方法に関し、詳しくは、炭化水素系の燃料を水蒸気改質反応により水素リッチな燃料ガスに改質する触媒およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水蒸気を用いてメタノールを水素を含有する水素含有ガスに改質するメタノールの水蒸気改質反応は次式(1)の分解反応と式(2)のシフト反応とによって行なわれる。



【0004】こうした反応を効率よく行なう触媒としては、従来、耐熱性多孔質無機化合物と卑金属または貴金属とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との混合物からなる触媒（例えば、特開昭62-250948号公報など）や、希土類元素の酸化物を含有する担体に貴金属を担持させてなる触媒（例えば、特開平3-45501号公報など）などが提案されている。これらの触媒は、メタノールの水蒸気改質反応に高活性を示す銅系の触媒の耐熱性や耐久性に劣るという問題点を解決するものとされている。

【0005】また、石油精製の接触リホーミング方法において白金とレニウムとを担持する触媒も提案されている（例えば、特許第2539215号公報など）。この接触リホーミング方法では、この触媒を用いることにより、高品質のガソリンを得ることができると共に、比較的多量の水素を得ることができるとされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭62-250948号公報記載の触媒や特開平3-45501号公報記載の触媒では、得られる水素含有ガスが高濃度の一酸化炭素を含むという問題があった。上述の式(2)のシフト反応は反応速度が遅いため、一般に水素含有ガスには一酸化炭素が含まれる。水素を燃料として動作する装置に供給する目的でメタノールを水蒸気改質して水素含有ガスを得る場合には、水素含有ガス中の水素の濃度ができる限り高い方がよいから、未反応の一酸化炭素濃度は低い方がよい。特に水素含有ガスの供給を受ける装置が水素含有ガスに含まれる一酸化炭素により効率を低下させる場合、例えば水素含有ガス中に含まれる一酸化炭素により被毒する燃料電池などの場合では、水素含有ガス中の一酸化炭素濃度を低くしなければならない。

【0007】また、特許第2539215号公報記載の触媒では、低温活性が低いために炭化水素系の燃料の水蒸気改質反応を効率よく行なうことができないという問題があった。この問題は、改質により得られる燃料ガス中に未反応の炭化水素系の燃料が含まれることになり、燃料ガス中の水素の含有率を低下させるだけでなく、この燃料ガスを用いる機関のエネルギー効率の低下をも招い

てしまう。

【0008】本発明の触媒は、炭化水素系の燃料、特にメタノールの水蒸気改質反応を効率よく行なうことを目的の一つとする。また、本発明の触媒は、得られる燃料ガスに含まれる一酸化炭素濃度を低くすることを目的の一つとする。本発明の触媒の製造方法は、炭化水素系の燃料、特にメタノールの水蒸気改質反応を効率よく行なう触媒の製造方法を提供することを目的の一つとする。また、本発明の触媒の製造方法は、得られる燃料ガスに含まれる一酸化炭素濃度を低くする触媒の製造方法を提供することを目的の一つとする。

【0009】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】本発明の触媒およびその製造方法は、上述の目的の少なくとも一部を達成するために以下の手段を採った。

【0010】本発明の第1の触媒は、炭化水素系の燃料を水蒸気改質反応により水素リッチな燃料ガスに改質する触媒であって、貴金属とレニウムとのバイメタルクラスタからなることを要旨とする。

【0011】この本発明の触媒では、貴金属とレニウムからなるだけでも炭化水素系の燃料の水蒸気改質反応における触媒として機能するが、貴金属とレニウムとをバイメタルクラスタ化することにより、高効率で炭化水素系の燃料を改質することができる。

【0012】本発明の第2の触媒は、炭化水素系の燃料を水蒸気改質反応により水素リッチな燃料ガスに改質する触媒であって、貴金属と、レニウムと、2B族および3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素とからなることを要旨とする。

【0013】この本発明の第2の触媒では、貴金属とレニウムとを担持することにより効率よく炭化水素系の燃料を改質し、2B族および3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素を貴金属と共に担持することにより得られる燃料ガスに含まれる一酸化炭素濃度を低くすることができる。

【0014】こうした本発明の第2の触媒において、前記貴金属と前記レニウムの少なくとも一部が該貴金属と該レニウムとのバイメタルクラスタの形態としてなることが好ましい。また、2B族および3B族の元素は、亜鉛、ガリウム、インジウムのいずれかの元素であることが好ましい。

【0015】こうした本発明の第1または第2の触媒において、金属酸化物からなる担体に担持してなるものとしてもよい。この際、貴金属としては白金が特に好ましく、白金およびレニウムはそれぞれ1wt%以上更に好ましくはそれぞれ2wt%以上担持するのがよい。本発明の第2の触媒においては、2B族および3B族の元素としての亜鉛、ガリウム、インジウムについても1wt%以上更に好ましくはそれぞれ2wt%以上担持するのがよい。また、水蒸気改質反応に供する炭化水素系の燃

料としてはメタノールが特に好適である。

【0016】本発明の第1の触媒の製造方法は、炭化水素系の燃料を水蒸気改質反応により水素リッチな燃料ガスに改質する触媒の製造方法であって、貴金属を含有する溶液とレニウムを含有する溶液とを用いて金属酸化物からなる担体に貴金属とレニウムとを担持させる担持工程と、該担体に担持した貴金属とレニウムとをバイメタルクラスタ化するバイメタルクラスタ工程とを備えることを要旨とする。

【0017】この本発明の第1の触媒の製造方法では、金属酸化物からなる担体に貴金属とレニウムとのバイメタルクラスタを担持してなる触媒、即ち高効率で炭化水素系の燃料を改質することができる触媒を製造することができる。

【0018】こうした本発明の第1の触媒の製造方法において、バイメタルクラスタ工程としては、貴金属とレニウムとを担持した担体を300℃ないし600℃の温度の水素還元雰囲気において還元する水素還元工程を含むのが好適な工程の一つと考えられる。

【0019】本発明の第2の触媒の製造方法は、炭化水素系の燃料を水蒸気改質反応により水素リッチな燃料ガスに改質する触媒の製造方法であって、貴金属と、レニウムと、2B族および3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素とを金属酸化物からなる担体に担持する担持工程と、該担体に担持した貴金属とレニウムと2B族および3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素とを還元する還元工程とを備えることを要旨とする。

【0020】この本発明の第2の触媒の製造方法では、金属酸化物からなる担体に貴金属とレニウムと2B族および3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素とを担持してなる触媒、即ち効率よく炭化水素系の燃料を改質すると共に得られる燃料ガスに含まれる一酸化炭素濃度を低くすることができる触媒を製造することができる。

【0021】こうした本発明の第2の触媒の製造方法において、還元工程としては、貴金属とレニウムと2B族および3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素とを担持した担体を300℃ないし600℃の温度の水素還元雰囲気において還元する工程が好適な工程の一つと考えられる。

【0022】

【発明の実施の形態】1. 本発明の第1の触媒およびその製造方法の実施の形態

まず、本発明の第1の触媒およびその製造方法の実施の形態から説明する。図1は、本発明の第1の触媒の実施の形態としての触媒の製造の様子の一例を示す製造工程図である。図示する製造工程に示すように、本発明の第1の触媒の実施の形態としての触媒の製造は、まず、金属酸化物からなる担体に白金とレニウムとを担持する工程から始まる(工程S11)。ここで、金属酸化物としては、例えば酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )や二酸化ジ

ルコニウム ( $ZrO_2$ )、二酸化セリウム ( $CeO_2$ )、二酸化珪素 ( $SiO_2$ )、二酸化チタン ( $TiO_2$ ) などが好適なものの例示として挙げられる。また、白金とレニウムとを担持する手法としては、例えば金属酸化物の粉末に1wt%以上好ましくは2wt%以上の担持量となるように調製されたジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム ( $Re_2O_7$ ) の水溶液との混合液を含浸させることにより行なうことができる。

【0023】次に、白金とレニウムとを担持させた金属酸化物を乾燥させた後に(工程S12)、焼成する(工程S13)。焼成は、例えば400℃ないし600℃の温度で1時間程度で行なうことができる。ここで、この乾燥と焼成の工程は、本発明の第1の触媒を製造するのに必須の工程ではないが、ジニトロジアミン白金硝酸溶液や酸化レニウムの水溶液に含まれる水を排除したり、ニトロアミンに含まれる窒素を酸化物として取り除くために行なうのが好ましい。

【0024】こうして焼成された金属酸化物を300℃以上の温度の水素還元雰囲気下において、金属酸化物の表面に担持している白金とレニウムとを水素還元によりバイメタルクラスタ化して(工程S14)、触媒を完成する。図2に水素還元により白金とレニウムとがバイメタルクラスタ化するモデルを模式的に示す。図示するように、水素分子は、白金により分離され、レニウムの酸素と結合して水となってレニウムから離れる。この結果、白金とレニウムは、バイメタルクラスタとなる。このように、本発明の第1の触媒は、白金とレニウムとがバイメタルクラスタとなればよいから、図1の製造工程では、水素還元によったが、他の還元手法によってもよい。

【0025】次に、こうした製造方法により製造された実施例の触媒について、その製造と性能について説明する。

#### 【0026】A. 実施例の触媒と比較例の触媒の調製

##### (1) 第1実施例の触媒

金属酸化物からなる担体として酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム ( $Re_2O_7$ ) の水溶液の混合液を含浸させて白金とレニウムとをそれぞれ10wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に500℃の温度で2時間置いて水素還元により白金とレニウムとをバイメタルクラスタとする。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第1実施例の触媒とする。

##### 【0027】(2) 第2実施例の触媒

金属酸化物からなる担体として二酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム ( $Re_2O_7$ ) の水溶液の混合液を含浸させて白金とレニウムとをそれぞれ1

0wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に400℃の温度で2時間置いて水素還元により白金とレニウムとをバイメタルクラスタとする。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第2実施例の触媒とする。

##### 【0028】(3) 第3実施例の触媒

金属酸化物からなる担体として二酸化セリウム ( $CeO_2$ ) の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム ( $Re_2O_7$ ) の水溶液の混合液を含浸させて白金とレニウムとをそれぞれ10wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に400℃の温度で2時間置いて水素還元により白金とレニウムとをバイメタルクラスタとする。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第3実施例の触媒とする。

##### 【0029】(4) 第4実施例の触媒

金属酸化物からなる担体として二酸化珪素 ( $SiO_2$ ) の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム ( $Re_2O_7$ ) の水溶液の混合液を含浸させて白金とレニウムとをそれぞれ5wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に400℃の温度で2時間置いて水素還元により白金とレニウムとをバイメタルクラスタとする。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第4実施例の触媒とする。

##### 【0030】(5) 第5実施例の触媒

金属酸化物からなる担体として二酸化チタン ( $TiO_2$ ) の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム ( $Re_2O_7$ ) の水溶液の混合液を含浸させて白金とレニウムとをそれぞれ3wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に400℃の温度で2時間置いて水素還元により白金とレニウムとをバイメタルクラスタとする。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第5実施例の触媒とする。

##### 【0031】(6) 第1比較例の触媒

金属酸化物からなる担体として酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液を含浸させて白金を10wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に500℃の温度で2時間置いて水素還元する。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第1比較例の触媒とする。

##### 【0032】(7) 第2比較例の触媒

金属酸化物からなる担体として二酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液を含浸させて白金を10wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に500℃の温度で2時間置いて水素還元する。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第2比較例の触媒とする。

$rO_2$ )の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジ  
アミン白金硝酸溶液を含浸させて白金を10wt%担持  
させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥さ  
せた後に、500℃の温度で1時間焼成する。得られた  
粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第2比  
較例の触媒とする。

【0033】(8) 第3比較例の触媒

金属酸化物からなる担体として酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジ  
アミン白金硝酸溶液と酸化レニウム( $Re_2O_7$ )の水溶液  
の混合液を含浸させて白金とレニウムとをそれぞれ10  
wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3  
時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成す  
る。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレット  
として第3比較例の触媒とする。

【0034】(9) 第4比較例の触媒

金属酸化物からなる担体として酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジ  
アミン白金硝酸溶液と酸化レニウム( $Re_2O_7$ )の水溶液  
の混合液を含浸させて白金とレニウムとをそれぞれ0.  
5wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で  
3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成  
し、焼成したものを水素還元雰囲気下に400℃の温度  
で2時間置いて水素還元により白金とレニウムとをバイ  
メタルクラスタとする。得られた粉末を1~3mm程度\*

\*の大きさのペレットとして第4比較例の触媒とする。

【0035】(10) 第5比較例の触媒

金属酸化物からなる担体として二酸化チタン( $TiO_2$ )の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジ  
アミン白金硝酸溶液と酸化レニウム( $Re_2O_7$ )の水溶液  
の混合液を含浸させて白金とレニウムとをそれぞれ5w  
t%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時  
間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成する。  
得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとし  
て第5比較例の触媒とする。

【0036】B. 評価方法と実験結果

上述の第1実施例ないし第5実施例の触媒と第1比較例  
ないし第5比較例の触媒に対して、メタノールのモル数  
に対する水のモル数の比( $H_2O/CH_3OH$ )が値2.  
0でメタノール中の炭素原子の数に対する酸素原子の数  
の比( $O/C$ )が0.23となる混合ガスを調整し、こ  
の混合ガスをメタノールに対する液空間速度(LHSV)  
が2[1/h]となり、改質反応層の流入口の混合  
ガスの温度が250℃で出口のガスの温度が250℃と  
なる条件でメタノールを水蒸気改質した。その結果を次  
表に示す。なお、表中、メタノール転化率は反応層で改  
質反応を行なったメタノールの比率である。

【0037】

【表1】

	担 体	金 属	担持量	水素還元	メタノール転化率%
第1実施例	$Al_2O_3$	Pt, Re	10	O	89
第2実施例	$ZrO_2$	Pt, Re	10	O	88
第3実施例	$CeO_2$	Pt, Re	10	O	90
第4実施例	$SiO_2$	Pt, Re	5	O	84
第5実施例	$TiO_2$	Pt, Re	3	O	82
第1比較例	$Al_2O_3$	Pt	10	O	65
第2比較例	$ZrO_2$	Pt	10		67
第3比較例	$Al_2O_3$	Pt, Re	10		66
第4比較例	$Al_2O_3$	Pt, Re	0.5	O	55
第5比較例	$TiO_2$	Pt, Re	5		62

【0038】表から解るように、第1実施例ないし第5  
実施例の触媒は、第1比較例ないし第5比較例の触媒に  
比して、高いメタノール転化率を示す。第1実施例およ  
び第2実施例の触媒と第1比較例および第2比較例の触  
媒とを比較すれば、水素還元の有無に拘わらず白金だけ※50

※を担持する触媒に比して、白金とレニウムを担持する触  
媒の方が高いメタノール転化率を示すのが解る。また、  
第1実施例の触媒と第3比較例の触媒とを比較すれば、  
水素還元により白金とレニウムとをバイメタルクラスタ  
とすることにより、メタノール転化率を高くすることが

できることが解る。さらに、第4実施例、第5実施例、第4比較例の比較から、担持する白金やレニウムの量は、0.5wt%では不足しており、1wt%以上より好ましくは2wt%以上とするのがよいことが推測される。

【0039】以上の各実施例の触媒から解るように、本発明の第1の触媒の実施の形態は、白金とレニウムとのバイメタルクラスタを担持することにより、効率よく炭化水素系の燃料、特にメタノールの水蒸気改質反応を行なうことができる。

【0040】2. 本発明の第2の触媒およびその製造方法の実施の形態

次に、本発明の第2の触媒およびその製造方法の実施の形態について説明する。図3は、本発明の第2の触媒の実施の形態としての触媒の製造の様子の一例を示す製造工程図である。図示する製造工程に示すように、本発明の第2の触媒の実施の形態としての触媒の製造は、まず、金属酸化物からなる担体に白金とレニウムと2B族や3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素（例えば、亜鉛やガリウムやインジウムなどのうちの一つ）とを担持する工程から始まる（工程S21）。ここで、金属酸化物としては、本発明の第1の触媒およびその製造方法の実施の形態で説明したように、例えば酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）や二酸化ジルコニウム（ $ZrO_2$ ）、二酸化セリウム（ $CeO_2$ ）、二酸化珪素（ $SiO_2$ ）、二酸化チタン（ $TiO_2$ ）などが好適なものの例示として挙げられる。また、白金とレニウムと2B族や3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素とを担持する手法としては、例えば金属酸化物の粉末に1wt%以上好ましくは2wt%以上の担持量となるように調製されたジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム（ $Re_2O_7$ ）の水溶液と2B族や3B族の元素の塩（例えば、亜鉛やガリウムやインジウムの硝酸塩）の水溶液との混合液を含浸させることにより行なうことができる。

【0041】次に、白金とレニウムと2B族や3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素とを担持させた金属酸化物を乾燥させた後に（工程S22）、焼成する（工程S23）。焼成は、例えば400℃ないし600℃の温度で1時間程度で行なうことができる。ここで、この乾燥と焼成の工程は、本発明の第2の触媒を製造するのに必須の工程ではないが、ジニトロジアミン白金硝酸溶液や酸化レニウムの水溶液または2B族や3B族の元素の塩の水溶液に含まれる水を排除したり、ニトロやアミン、硝酸イオンに含まれる窒素などを酸化物として取り除くために行なうのが好ましい。

【0042】こうして焼成された金属酸化物を300℃以上の温度の水素還元雰囲気下において、金属酸化物の表面に担持している白金とレニウムと2B族や3B族の元素のうちの少なくとも一つの元素とを水素還元して（工程S24）、触媒を完成する。このとき、白金とレ

ニウムの少なくとも一部は前述のバイメタルクラスタの形態になると考えられる。

【0043】次に、こうした製造方法により製造された実施例の触媒について、その製造と性能について説明する。

【0044】A. 実施例の触媒と比較例の触媒の調製

（1）第6実施例の触媒

金属酸化物からなる担体として酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム（ $Re_2O_7$ ）および硝酸インジウムの水溶液との混合液を含浸させて白金とレニウムとインジウムとをそれぞれ10wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に500℃の温度で2時間置いて水素還元する。得られた粉末を1～3mm程度の大きさのペレットとして第6実施例の触媒とする。

【0045】（2）第7実施例の触媒

金属酸化物からなる担体として二酸化ジルコニウム（ $ZrO_2$ ）の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム（ $Re_2O_7$ ）および硝酸インジウムの水溶液との混合液を含浸させて白金とレニウムとインジウムとをそれぞれ10wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に400℃の温度で2時間置いて水素還元する。得られた粉末を1～3mm程度の大きさのペレットとして第7実施例の触媒とする。

【0046】（3）第8実施例の触媒

金属酸化物からなる担体として二酸化セリウム（ $CeO_2$ ）の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム（ $Re_2O_7$ ）および硝酸亜鉛の水溶液との混合液を含浸させて白金とレニウムと亜鉛とをそれぞれ10wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に400℃の温度で2時間置いて水素還元する。得られた粉末を1～3mm程度の大きさのペレットとして第8実施例の触媒とする。

【0047】（4）第9実施例の触媒

金属酸化物からなる担体として二酸化チタン（ $TiO_2$ ）の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム（ $Re_2O_7$ ）および硝酸ガリウムの水溶液との混合液を含浸させて白金とレニウムとガリウムとをそれぞれ5wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に400℃の温度で2時間置いて水素還元する。得られた粉末を1～3mm程度の大きさのペレットとして第9実施例の触媒とする。



## 【0048】(5) 第10実施例の触媒

金属酸化物からなる担体として酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム ( $Re_2O_7$ ) および硝酸インジウムの水溶液との混合液を含浸させて白金を10wt%、レニウムとインジウムとをそれぞれ5wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に400℃の温度で2時間置いて水素還元する。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第10実施例の触媒とする。

## 【0049】(6) 第6比較例の触媒

金属酸化物からなる担体として二酸化チタン ( $TiO_2$ ) の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液を含浸させて白金を10wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に400℃の温度で2時間置いて水素還元する。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第6比較例の触媒とする。

## 【0050】(7) 第7比較例の触媒

金属酸化物からなる担体として二酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム ( $Re_2O_7$ ) の水溶液との混合液を含浸させて白金とレニウムとをそれぞれ10wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に400℃の温度で2時間置いて水素還元する。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第7比較例の触媒とする。なお、この第7比較例は、前述の第2実施例の触媒と同一のものである。

## 【0051】(8) 第8比較例の触媒

金属酸化物からなる担体として二酸化セリウム ( $CeO_2$ ) の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と硝酸亜鉛の水溶液との混合液を含浸させて白金と亜鉛とをそれぞれ10wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成し、焼成したものを水素還元雰囲気下に400℃の温度で2時間置いて水素還元す

る。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第8比較例の触媒とする。

## 【0052】(9) 第9比較例の触媒

金属酸化物からなる担体として酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム ( $Re_2O_7$ ) および硝酸インジウムの水溶液との混合液を含浸させて白金とレニウムとインジウムとをそれぞれ10wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成する。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第9比較例の触媒とする。

## 【0053】(10) 第10比較例の触媒

金属酸化物からなる担体として二酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) の粉末を用い、この粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液と酸化レニウム ( $Re_2O_7$ ) および硝酸インジウムの水溶液との混合液を含浸させて白金とレニウムとインジウムとをそれぞれ10wt%担持させる。そして、これを110℃の温度で3時間乾燥させた後に、500℃の温度で1時間焼成する。得られた粉末を1~3mm程度の大きさのペレットとして第10比較例の触媒とする。

## 【0054】B. 評価方法と実験結果

上述の第6実施例ないし第10実施例の触媒と第6比較例ないし第10比較例の触媒に対して、メタノールのモル数に対する水のモル数の比 ( $H_2O/CH_3OH$ ) が値2.0でメタノール中の炭素原子の数に対する酸素原子の数の比 ( $O/C$ ) が0.23となる混合ガスを調整し、この混合ガスをメタノールに対する液空間速度 (LHSV) が2 [ $1/h$ ] となり、改質反応層の流入口の混合ガスの温度が250℃で出口のガスの温度が250℃となる条件でメタノールを水蒸気改質した。その結果を次表に示す。なお、表中、メタノール転化率は反応層で改質反応を行なったメタノールの比率であり、CO選択率は生成した一酸化炭素の量と生成した二酸化炭素の量との和に対する生成した一酸化炭素の量の比 [生成CO量 / (生成CO量 + 生成CO<sub>2</sub>量)] である。

## 【0055】

## 【表2】

	担体	金 属	水素還元	メタノール転化率%	CO選択率
第6実施例	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Re, In	O	89	4.0
第7実施例	ZnO <sub>2</sub>	Pt, Re, In	O	88	3.6
第8実施例	CoO <sub>2</sub>	Pt, Re, Zn	O	90	3.8
第9実施例	TiO <sub>2</sub>	Pt, Re, Os	O	82	4.5
第10実施例	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Re, In	O	86	4.3
第6比較例	TiO <sub>2</sub>	Pt	O	63	20.0
第7比較例	ZrO <sub>2</sub>	Pt, Re	O	88	15.0
第8比較例	CoO <sub>2</sub>	Pt, Zn	O	68	3.7
第9比較例	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Re, In		66	4.2
第10比較例	ZrO <sub>2</sub>	Pt, Re, In		65	4.1

【0056】表から解るように、第6実施例ないし第10実施例の触媒は、第6比較例ないし第10比較例の触媒に比して、高いメタノール転化率を示すと共に低いCO選択率を示す。第6実施例ないし第10実施例の触媒と第6比較例の触媒とを比較すれば、白金を担持することに加えてレニウムと2B族または3B族の元素を担持することにより、メタノール転化率を高くすることができると共にCO選択率を低くすることができるのが解る。また、第6実施例ないし第10実施例の触媒と第7比較例の触媒とを比較すれば、白金とレニウムとを担持するだけでは、メタノール転化率は高くすることができるが、CO選択率を低くすることができないのが解る。さらに、第6実施例ないし第10実施例の触媒と第8比較例の触媒とを比較すれば、白金と2B族または3B族の元素とを担持するだけでは、CO選択率は低くすることができるが、メタノール転化率を高くすることができないのが解る。また、第6実施例ないし第10実施例の触媒と第9比較例および第10比較例の触媒とを比較すれば、白金とレニウムと2B族または3B族の元素とを担持しても水素還元しなければ、CO選択率は低くすることができると、メタノール転化率を高くすることができないのが解る。

【0057】こうした実施例と比較例との比較から、白金とレニウムとの少なくとも一部はバイメタルクラスタの形態となっており、これによりメタノール転化率を高くすることができると考えることができ、白金の存在下で2B族または3B族の元素が担持されることによりCO選択率を低くすることができると考えることができる。

【0058】以上の各実施例の触媒から解るように、本\*

発明の第2の触媒の実施の形態は、白金とレニウムと2B族または3B族の元素とを担持することにより、効率よく炭化水素系の燃料、特にメタノールの水蒸気改質反応を行なうことができると共に得られる燃料ガスに含まれる一酸化炭素濃度を低くすることができる。

【0059】本発明の第2の触媒の実施の形態では、2B族または3B族の元素として亜鉛、ガリウム、インジウムのうちのいずれか一つの元素を担持するものとしたが、二つ以上の元素を担持するものとしてもよく、他の2B族または3B族の元素のうちの一つの元素あるいは二つ以上の元素を担持するものとしてもよい。

【0060】本発明の第1の触媒の実施の形態および本発明の第2の触媒の実施の形態では、各実施例の触媒を、水蒸気を用いてメタノールを改質する触媒として用いたが、メタノール以外の炭化水素系の燃料（例えば、メタンなど）を改質する触媒として用いるものとしてもよい。

【0061】以上、本発明の実施の形態について実施例を用いて説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々なる形態で実施し得ることは勿論である。

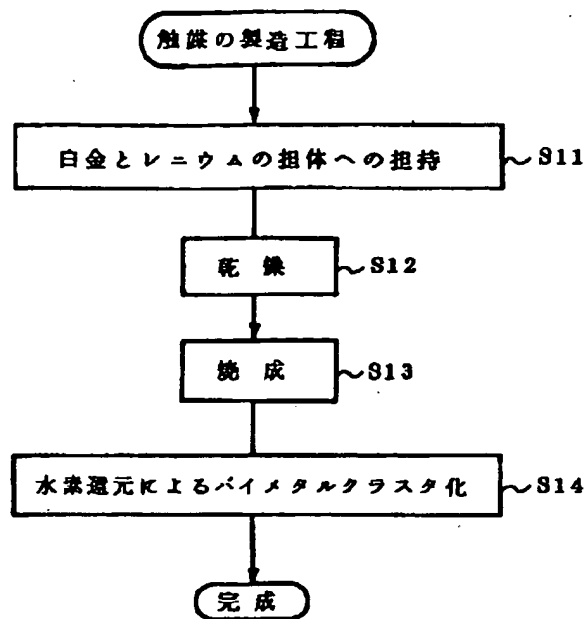
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の触媒の実施の形態としての触媒の製造の様子の一例を示す製造工程図である。

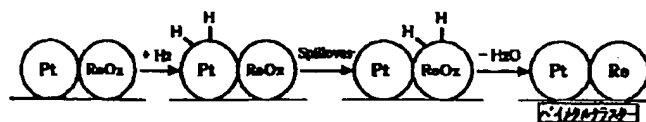
【図2】 水素還元により白金とレニウムとがバイメタルクラスタ化するモデルを模式的に示す模式図である。

【図3】 本発明の第2の触媒の実施の形態としての触媒の製造の様子の一例を示す製造工程図である。

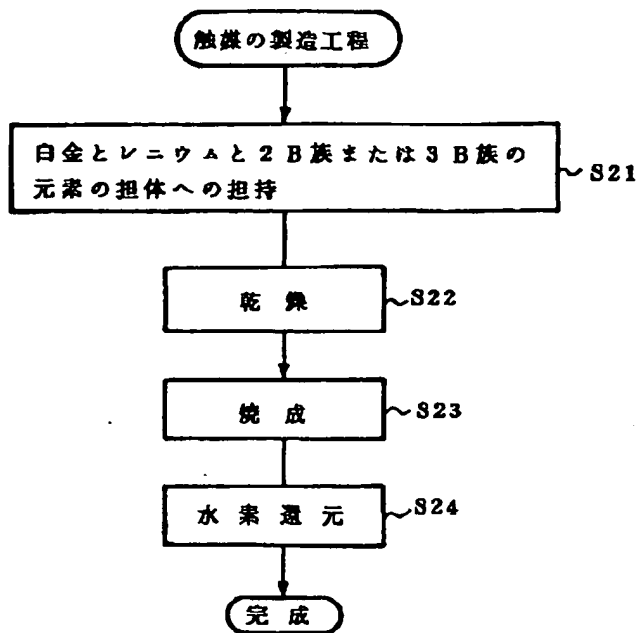
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G040 EA02 EA03 EB16 EC01 EC03  
EC08

4G069 AA02 AA03 AA08 BB04A  
BB04B BC17A BC17B BC18A  
BC18B BC35A BC35B BC64A  
BC64B BC75A BC75B CC17  
EE06 FA02 FB29 FB44  
5H027 BA01